UNTERSUCHUNGEN

ÜBER DIE

OXYAZOKÖRPER.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT
DER UNIVERSITÄT BASEL

VON

ALFRED POLLAK
AUS REICHENBERG (BÖHMEN).

REICHENBERG.
DRUCK VON GEBRÜDER STIEPEL.
1892.

UNTERSUCHUNGEN

ÜBER DIE

OXYAZOKÖRPER.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT
DER UNIVERSITÄT BASEL

VON

ALFRED POLLAK
AUS REICHENBERG (BÖHMEN).

REICHENBERG.
DRUCK VON GEBRÜDER STIEPEL.
1892.

MEINEN LIEBEN ELTERN

IN

DANKBARKEIT UND VEREHRUNG

GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0106

Vorliegende Arbeit wurde vom April 1891 bis zum März 1892 im analytischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich ausgeführt.

An dieser Stelle sage ich meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. H. Goldschmidt

für seinen liebenswürdigen Beistand und das Wohlwollen, mit welchem er mich im Verlaufe meiner Arbeit unterstützte, **meinen besten Dank.**

Seit einer Reihe von Jahren werden bezüglich der Oxyazokörper immer von neuem Beobachtungen gemacht, welche sich unter Zugrundelegung der Auffassung derselben als hydroxyl-substituirte Azokörper nicht gut erklären lassen. Vielmehr scheint es, als lägen in den Oxyazokörpern Chinonderivate vor und zwar die Hydrazone von Chinonen.

Das Oxyazobenzol z. B. wäre nach dieser Ansicht zu schreiben:

$$C_6 H_4 \begin{cases} O \\ N - NH \,.\, C_6 H_5 \end{cases}$$

Die hauptsächlichsten Gründe für diese Auffassung sind, in chronologischer Reihenfolge, folgende:

1. Die Enstehung des Oxyazobenzols aus Nitrosophenol und Anilinacetat.[1]) Da nun das Nitrosophenol nach *H. Goldschmidt* Chinonoxim ist[2]), so dürfte auch der daraus derivirende Körper ein Chinonderivat sein.

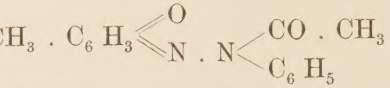
2. *Zinckes* Synthese des Benzolazo-α-naphtols aus α-Naphtochinon und Phenylhydrazin.[3])

3. Das Verhalten der Acetyl- und Benzoylderivate der Orthooxyazokörper bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure. Nach *Goldschmidt* und *Brubacher*[4]) verhält sich z. B. das Acetylbenzolazo-p-Kresol bei der Behandlung der alkoholischen Lösung mit Zinkstaub und weniger Tropfen Essigssäure in der Weise, dass zunächst ein Hydrazokörper entsteht, der aber sofort in Amido-p-Kresol

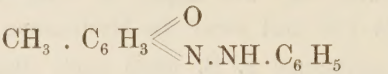
---

[1]) *Kimich*, Ber. VIII. 1027.
[2]) Ber. XVII. 213.
[3]) Ber. XVII. 3026.
[4]) Ber. XXIV. 2301.

und Acetanilid gespalten wird. Dies spricht dafür, dass im Acetylbenzolazo-p-Kresol die Acetylgruppe an Stickstoff gebunden ist, woraus für dieses die Formel



folgt. Da nun die Acetylirung mit Essigsäureanhydrid ein Prozess ist, bei dem eine „Atomverschiebung“ nicht anzunehmen ist, wie dies, ganz abgesehen von theoretischen Betrachtungen, besonders aus der Acetylirung der so ungemein labilen Syn-aldoxime hervorgeht[1]), so ist auch das Benzolazo-p-Kresol



zu formuliren.

Im Anschluss an die eben erwähnte Arbeit habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. *H. Goldschmidt* die Versuche ausgeführt, welche in vorliegender Abhandlung beschrieben sind.

Zunächst wurden von Orthooxyazokörpern, welche vom p-Kresol deriviren, die Acetyl- und Benzoylverbindungen dargestellt, und diese der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure unterworfen. Untersucht wurden die Acetyl- und Benzoylverbindungen von p-Toluolazo-p-Kresol, p-Chlorbenzolazo-p-Kresol und m-Chlorbenzolazo-p-Kresol. Auch die Reduction von Acylderivaten des Benzolazo-o-Kresols, eines Paraoxyazokörpers, wurde studirt.

Einen weiteren Theil meiner Arbeit bildet die Untersuchung der Reduction der Acetylderivate von Disazokörpern vom Typus des Phenoldisazobenzols. Untersucht wurden Phenoldisazobenzol, Phenoldisazoparatoluol, Phenoldisazo-p-paratoluol-o-benzol, Phenoldisazo-p-benzol-o-paratoluol und α-Naphtol-disazo-p-benzol-o-paratoluol.

Ferner wurden die Acetylderivate von einigen vom Resorcin derivirenden Oxyazokörpern in ihrem Verhalten

[1]) *Hantzsch*, Ber. XXIV. 13.

gegen Zinkstaub und Essigsäure studirt. Zur Untersuchung gelangten die Acetylverbindungen des ben. und des symm. Resorcindisazobenzols und des p-Benzolazoresorcins.

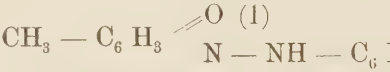
Endlich wurde die Acetyl- und die Benzoylverbindung des Benzolazoacetons, einer allgemein als Hydrazon anerkannten Verbindung, der Reduction unterworfen.

Als Nachtrag führe ich einige Versuche mit gemischten, fettaromatischen Azoverbindungen an, die zur Aufklärung der Constitution unternommen wurden, aber ein negatives Resultat ergaben.

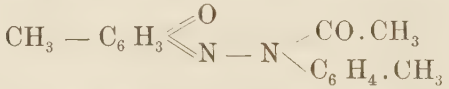
I. Monoazoverbindungen.

a) p-Toluolazo-p-Kresol.

Das von *Nölting* und *Kohn*[1]) dargestellte p-Toluolazo-p-Kresol, nach der neuen Auffassung



wurde in die gleichfalls bekannte **Acetylverbindung**



übergeführt. Diese wurde in alkoholischer Lösung in der Kälte der Einwirkung von Zinkstaub und einiger Tropfen Essigsäure ausgesetzt. Die anfangs rothe Lösung entfärbte sich sofort. Nach dem Abfiltriren des Zinkstaubes wurde das Filtrat mit Wasser versetzt, wodurch nur eine geringe Trübung hervorgerufen wurde, ein Beweis, dass sich nicht eine Hydrazoverbindung gebildet hatte, sondern die Reduction gleich weiter gegangen war. Um das zugleich als Reductionsproduct enstandene Amidokresol zu binden, wurde verdünnte Schwefelsäure zu dem Filtrate zugesetzt, und dasselbe dann mit Aether ausgeschüttelt. In der ätherischen Lösung war eine große Menge **Acet-p-toluid** enthalten, das durch die charakteristische Krystallform, sowie durch den Schmelzpunkt 147° identificirt wurde. Demnach war der Reductionsprozess gerade so wie bei den Acetylderivaten anderer Orthooxyazokörper verlaufen.

[1]) Ber. XVII. 354.

$$CH_3 - C_6H_3 \begin{cases} O \\ N - N \end{cases} \begin{matrix} CO.CH_3 \\ C_6H_4 - CH_3 \end{matrix} + 4\,H =$$

$$= CH_3 - C_6H_3 \begin{matrix} OH \\ NH_2 \end{matrix} + HN \begin{matrix} CO.CH_3 \\ C_6H_4.CH_3 \end{matrix}$$

Die **Benzoylverbindung** des p-Toluolazo-p-Kresols

$$CH_3 - C_6H_3 \begin{cases} O \\ N - N \end{cases} \begin{matrix} CO.C_6H_5 \\ C_6H_4.CH_3 \end{matrix}$$

wurde in gleicher Weise der Reduction unterworfen, wobei es sich zeigte, dass bei kurzer Einwirkung der reduzirenden Agentien ein Hydrazokörper entstand. Da derselbe in Alkohol schwer löslich war, so fand sich nur ein geringer Theil in der vom Zinkstaub abfiltrirten alkoholischen Lösung. Die Hauptmenge war dem Zinkstaub beigemengt und konnte durch heißen Alkohol letzterem entzogen werden. Nach dem Verdunsten des Alkoholes wurden die noch etwas gelblich gefärbten Krystalle aus Benzol und Ligroïn umkrystallisirt und ergaben farblose lange, scheinbar einheitliche Krystalle, welche bei 144° unter Rotfärbung schmolzen. Der Körper war aber nicht die reine Hydrazoverbindung, denn bei der Analyse wurde ein geringerer Stickstoffgehalt gefunden, als sich für den Körper

$$CH_3 - C_6H_3 \begin{matrix} OH \\ N - N - C_6H_4.CH_3 \\ | \\ H \quad CO\,C_6H_5 \end{matrix}$$

berechnet (7.87 und 7,48 pCt. statt 8,43 pCt.). Wahrscheinlich war der Substanz Benz-p-toluid (Stickstoffgehalt 6,63 pCt.) beigemengt. — Ließ ich die Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure längere Zeit andauern, so wurde die vollständige Reduction des Benzoylkörpers erzielt. Die wegen der Schwerlöslichkeit des Benz-p-toluids stark verdünnte alkoholische Lösung wurde mit Wasser versetzt, wobei sich eine weiße Krystallmasse ausschied, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 158° bildete. Durch diese Eigenschaften und die Analyse wurde der Körper als **Benz-p-toluid** erkannt.

0,1018 gr. gaben 6,2 ccm feuchten Stickstoff bei 14° C. und 727 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_{13}NO$
N	6,84 p. Ct.	6,63 p. Ct.

Demnach war auch hier die Reduction nach der Gleichung:

$$CH_3-C_6H_3\begin{cases}\diagup O\\ \diagdown N-N\begin{cases}CO.C_6H_5\\ C_6H_4.CH_3\end{cases}\end{cases}+4H=$$

$$=CH_3-C_6H_3\begin{cases}OH\\ NH_2\end{cases}+HN\begin{cases}CO.C_6H_5\\ C_6H_4.CH_3\end{cases}$$

verlaufen.

Die Benzoylverbindung des p-Toluolazo-p-Kresols lässt sich, wie aus dem Mitgetheilten hervorgeht, durch Zinkstaub und Essigsäure vollständig spalten. — Das analoge Derivat des Benzol-azo-p-Kresol hingegen gibt, wie *Goldschmidt* und *Brubacher* gefunden haben, bei der Reduction nur den Hydrazokörper. —

b) p-Chlorbenzolazo-p-Kresol.

Diese Verbindung, welcher die Formel

$$CH_3-C_6H_3\begin{cases}\diagup O\\ \diagdown N-NH-C_6H_4.Cl\,(p)\end{cases}$$

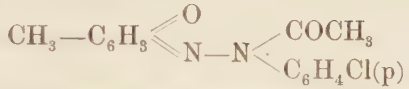
zuzuschreiben ist, wurde erhalten, indem ich eine diazotirte salzsaure Lösung von p-Chloranilin auf eine alkalische Lösung von p-Kresol einwirken ließ. Es schied sich ein rothbrauner Niederschlag aus, der durch Umkrystallisiren aus heißem Benzol gereinigt wurde. Im reinen Zustande bildet die Verbindung lange orange-rothe Nadeln vom Schmelzpunkt 151—152°. Die Chlor- und Stickstoffbestimmung stimmte auf die vorausgesetzte Formel.

I 0,1812 gr. Substanz gaben 0,1506 Chlorsilber.

II 0,1352 gr. Substanz gaben 14 ccm. feuchten Stickstoff bei 14° C und 715 mm Druck.

Gefunden		Berechnet für
I	II	für $C_{13}H_{11}ClN_2O$
Cl 14,42 pCt.		14,40 pCt.
N —	11,44 pCt.	11,36 „

Die **Acetylverbindung**



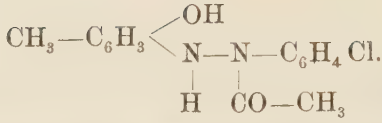
entsteht durch Kochen des Oxyazokörpers mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat.

Sie krystallisirt aus heißem Alkohol, worin sie nicht allzu leicht löslich ist, in langen rotgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 118—119°.

0,1208 gr. Substanz gaben 10,6 ccm feuchten Stickstoff bei 14° C und 715 mm Druck.

Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{13}N_2O_2Cl$.
N 9,70 p. Ct.	9,71 p. Ct.

Dieser Acetylkörper lässt sich unter gewissen Bedingungen leicht durch Zinkstaub und Essigsäure in einen Hydrazokörper überführen, ein Verhalten, das bei den bis jetzt untersuchten Acetyl-o-Oxyazokörpern nicht beobachtet wurde. Man muss zu diesem Zwecke die alkoholische Lösung gut kühlen und nur soviel Essigsäure hinzufügen, dass eben Entfärbung eintritt. Die darauf folgenden Operationen müssen rasch vor sich gehen, um einer Oxydation, die sehr leicht eintritt, vorzubeugen. Man filtrirt in einer Kohlensäure-Atmosphäre und fällt unter fortwährendem Einleiten von Kohlensäure mit Wasser. Der sich ausscheidende weiße Niederschlag wird rasch abgesaugt und nach dem Trocknen auf Thonplatten aus heißem Ligroïn umkrystallisirt. So werden lange farblose, 4seitige Prismen erhalten, welche in Aether, Benzol und heißem Ligroïn löslich sind und bei 99° unter Rotfärbung schmelzen. Der Körper ist der Analyse nach **Acetyl-p-Chlorbenzolhydrazo-p-Kresol.**



I 0,1524 gr. Substanz gaben 0,3464 gr. Kohlensäure und 0,074 gr. Wasser.

II 0,1496 gr. Substanz gaben 13 ccm feuchten Stickstoff bei 11.5°C und 710 mm Druck.

	Gefunden		Berechnet
	I	II	für $C_{15}H_{15}N_2O_2Cl$
C	61,98 p.Ct.	—	61,96 p.Ct.
H	5,39 „	—	5,16 p.Ct.
N	—	9,60 p.Ct.	9,64 p.Ct.

Der Hydrazokörper ist in Alkalien ebensowenig löslich als die analogen, aus Acetyl-p-Oxyazokörpern entstehenden Hydrazoverbindungen, welche *Goldschmidt* und *Brubacher* beschrieben haben. Lässt man den Körper einige Zeit mit starker Natronlauge in Berührung, so färbt er sich gelb. Es tritt hierbei eine Abspaltung der Acetylgruppe und Regenerirung des ursprünglichen Oxyazokörpers ein.

Die Reduction des Acetyl-p-Chlorbenzolazo-p-Kresols lässt sich aber bis zur Spaltung des Moleküls in zwei Theile weiterführen, wenn man die Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure auf die alkoholische Lösung längere Zeit fortsetzt. Beim nachherigen Versetzen mit Wasser tritt nur eine schwache Trübung auf. Zieht man die mit Schwefelsäure versetzte Mischung mit Aether aus und lässt den Aether verdunsten, so hinterbleiben Krystalle, welche nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist bei 171° schmelzen.

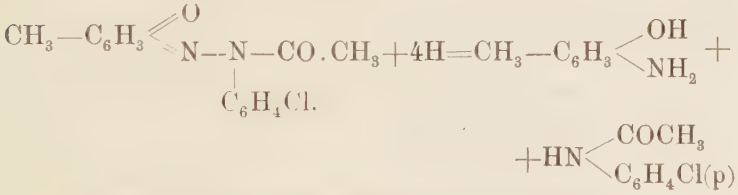
Acet-p-Chloranilid schmilzt nach *Beilstein* und *Kurbatow*[1]) bei 172,5°. Die Analyse bestätigte das Vorliegen dieser Verbindung.

[1]) Annal. 182. 98.

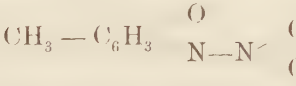
0,1418 gr. Substanz gaben 10,6 ccm feuchten Stickstoff bei 14° C und 718 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für C_8H_8NOCl
N	8,29 p.Ct.	8,26 p.Ct.

Zur vollständigen Sicherheit wurde das Acet-p-Chloranilid mit starkem alkoholischen Kali am Rückflusskühler mehrere Stunden gekocht, darauf in Wasser gegossen und ausgeäthert. Der ätherische Auszug hinterließ beim Verdunsten p-Chloranilin, welches durch den Schmelzpunkt 69° identificirt wurde. Es war daher beim Kochen mit alkoholischem Kali Spaltung in Essigsäure und p-Chloranilin eingetreten und ist somit am Vorliegen des Acet-p-Cloranilids nicht zu zweifeln. Die Spaltung des acetylirten Hydrazokörpers ist nach dem Vorausgegangenen wieder nach der folgenden Gleichung verlaufen:



Das **Benzoyl-p-Chlorbenzolazo-p-Kresol**



entsteht beim anhaltenden Kochen einer Benzollösung des Oxyazokörpers mit Benzoylchlorid. Zur Reinigung wurde das gewonnene Rohprodukt in Benzol gelöst und mit Ligroïn ausgefällt. Es bildet große orangegelbe Prismen, die in Benzol leicht, in Alkohol und Ligroïn schwer löslich sind und bei 115° schmelzen.

0,1986 gr. Substanz gaben 14,4 ccm feuchten Stickstoff bei 14° C und 709 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{15}N_2O_2Cl$
N	7,95 p.Ct.	8,01 p.Ct.

Eine weitere Reduction, die zum Benz-p-Chloranilid $NH<^{CO.C_6H_5}_{C_6H_4Cl(p)}$ hätte führen sollen, erwies sich als undurchführbar. Diese Benzoylverbindung verhält sich also ebenso wie das Benzoylbenzolazo-p-Kresol, dessen Reduction auch nur zum Hydrazokörper führte.

c) m-Chlorbenzolazo-p-Kresol.

Diese Verbindung wurde durch Einwirkung von m-Clordiazobenzolchlorid (dargestellt aus einer salzsauren Lösung von m-Chloranilin und Natriumnitrit) auf eine stark alkalische Lösung von p-Kresol bereitet. Der Oxyazokörper fiel zum Theil als rotbrauner Niederschlag heraus, zum Theil blieb er in der Lauge gelöst und konnte daraus durch Neutralisieren mit Essigsäure gewonnen werden. Aus heißem, verdünnten Alkohol krystallisirt er in langen, orangeroten büschelförmig angeordneten Nadeln vom Schmelzpunkt 103°. Er ist in Alkohol, Benzol und Aether leicht, in kaltem Ligroïn wenig löslich. Durch die Analysen wurde das Vorliegen der Verbindung

$$CH_3—C_6H_3<^{O}_{N—NH—C_6H_4Cl(m)}$$ festgestellt.

I 0,1008 gr. Substanz gaben 0,0576 gr. Chlorsilber.

II 0,1944 gr. Substanz gaben 0,1126 gr. Chlorsilber.

III 0,1046 gr. Substanz gaben 10,7 ccm feuchten Stickstoff bei 15° C und 712 mm Druck.

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	für $C_{13}H_{11}N_2OCl$
Cl	14,13 p.Ct.		14,34 p.Ct.	14,40 p.Ct.
N	—	—	11,20 p.Ct.	11,36 p.Ct.

Das **Acetyl-m-Chlorbenzolazo-p-Kresol**

$$CH_3-C_6H_3<^{O}_{N—N<^{COCH_3}_{C_6H_4Cl(m)}}$$

entsteht aus dem Oxyazokörper durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat. Das aus heißem Weingeist umkrystallisirte Product bildet lange orangegelbe Prismen vom Schmelzpunkt 73—74°. Es löst sich im Benzol und Aether schon in der Kälte leicht auf, in Alkohol und Ligroïn erst in der Wärme.

0,1892 gr. Substanz gaben 16,6 ccm feuchten Stickstoff bei 16,5° C und 717 mm Druck

Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{13}N_2O_2Cl$
N 9,62 p. Ct.	9,71 p. Ct.

Bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht zunächst ein **Hydrazokörper,** offenbar von der Formel

$$CH_3-C_6H_3\begin{matrix}OH\\ N-N-CO-CH_3\\ H\quad C_6H_4Clm.\end{matrix}$$

Derselbe krystallisirt in langen farblosen Nadeln, welche bei 92° unter Rotfärbung schmelzen und ist sehr veränderlicher Natur. Lässt man die Einwirkung des Reductionsmittels länger andauern, so findet Spaltung des Moleküls statt. Man erhält eine bei 75° schmelzende Substanz, welche sich durch die Analyse als **Acet-m-Chloranilid**

$$NH\begin{matrix}COCH_3\\ C_6H_4Cl\,(m)\end{matrix}$$ erwies.

Für diese Verbindung findet sich der Schmelzpunkt mit 72,5 angegeben.

0,0996 gr. Substanz gaben 7,3 ccm feuchten Stickstoff bei 14° C und 727 mm Druck.

Gefunden	Berechnet für C_8H_8NOCl
N 8,24 p. Ct.	8,26 p. Ct.

Demnach verläuft die Reduction des Acetyl-m-chlorbenzolazo-p-Kresol ebenso wie die der Acetylderivate der übrigen Oxyazokörper.

Das **Benzoyl-m-Chlorbenzolazo-p-Kresol**

$$CH_3-C_6H_3\begin{matrix}O\\ N-N\end{matrix}\begin{matrix}CO.C_6H_5\\ C_6H_4\,Cl\,(m)\end{matrix}$$

wird durch anhaltendes Kochen des in Benzol gelösten Oxyazokörpers mit Benzoylchlorid erhalten. Es krystallisirt aus heißem Alkohol in orangeroten, langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 90°, welche in Benzol und Aether schon in der Kälte, in Alkohol und Ligroïn in der Wärme löslich sind.

0,1554 gr. Substanz gaben 11,2 ccm feuchten Stickstoff bei 16° C und 723 mm Druck.

Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{15}N_2O_2Cl$
N 7,98 p. Ct.	8,01 p. Ct.

Die Reduction der Benzoylverbindung ergab ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Product, das bei 127°—128° unter Rotfärbung schmolz. Es war indessen nicht der reine Hydrazokörper, sondern wahrscheinlich ein Gemenge desselben mit Benz-m-Chloranilid, indem die Analysen zu niedrige Werte gaben.

I 0,1502 gr. Substanz gaben 9,5 ccm feuchten Stickstoff bei 14° C und 728 mm Druck.

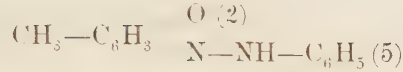
II 0,0712 gr. Substanz gaben 4,8 ccm feuchten Stickstoff bei 14° C und 707 mm Druck.

Gefunden		Berechnet für	
I	II	Benzchloranilid	den Hydrazokörper
N 7,12 p. Ct.	7,36 p. Ct	6,05 p. Ct.	7,94 p. Ct.

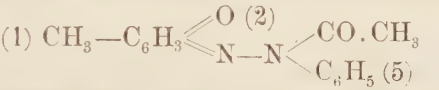
Es wurde nun versucht die Reduction weiter zu führen, allein es gelang nicht den Hydrazokörper zu dem m-Benzchloranilid zu reduziren. Weitere Versuche mit der Benzoylverbindung stellte ich im Weiteren nicht mehr an.

d) Benzolazo-o-Kresol.

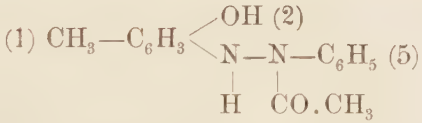
Im Anschluss an die eben besprochenen Oxyazokörper, die sämmtlich der Ortho-Reihe angehören und welche nach der neueren Ansicht also als **Hydrazone von Orthochinonen** zu betrachten sind, habe ich noch ein Glied der Para-Reihe, das Benzolazo-o-Kresol



in den Kreis meiner Untersuchungen einbezogen. Das von *Nölting* und *Kohn*[1]) dargestellte **Acetylbenzol-azo-o-Kresol**



wurde in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure reduzirt. Auch hier trat sofortige Entfärbung der Flüssigkeit ein. Bei Wasserzusatz scheidet sich ein weißer Körper, der aus einer Mischung von Benzol und Ligroïn umkrystallisirt wurde, aus. Es resultirten farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 88°—89°. Das Reductionsproduct war, wie aus den Analysen hervorging, **Acetylbenzolhydrazo-o-Kresol**



I 0,217 gr. Substanz gaben 0,5604 gr. Kohlensäure und 0,1272 gr. Wasser.

II 0,1054 gr. Substanz gaben 10,5 ccm feuchten Stickstoff bei 16° C und 724 mm Druck.

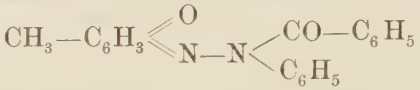
	Gefunden		Berechnet
	I	II	für $C_{15}H_{16}N_2O_2$
C	70,43 p. Ct.		70,31 p. Ct.
H	6,51 „		6,25 „
N	—	11,06 p. Ct.	10,94 „

Der Körper färbt sich beim Liegen an der Luft gelblich, besonders in feuchtem Zustande, und ist in Alkalien unlöslich. Bei längerer Einwirkung alkalischer Flüssigkeiten wird er unter Regenerirung von Benzolazo-o-Kresol zersetzt. Versuche, das Acetylbenzolazo-o-Kresol durch längere Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure in Amido-Kresol

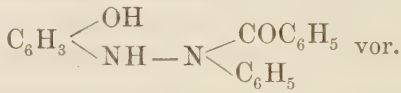
[1]) Ber. XVII. 364.

und Acetanilid zu spalten, führten nicht zu dem gewünschten Resultate.

Das **Benzoylbenzolazo-o-Kresol**



wurde gleichfalls in der mehrfach beschriebenen Weise der Reduction unterworfen. Hierbei entstand ein Hydrazokörper, der aus der Lösung in heißem Benzol in Form von farblosen, büschelförmig gruppirten Nadeln ausgeschieden wurde. Schmelzpunkt 142°. Der Analyse zu Folge lag das **Benzoylbenzolhydrazo-o-Kresol**



vor.

0,1624 gr. Substanz gaben 13 ccm feuchten Stickstoff bei 15° C und 727 mm Druck.

Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{18}N_2O_2$
N 8,92 p. Ct.	8,81 p. Ct.

Eine Spaltung der Benzoylverbindung in Amidokresol und Benzanilid ließ sich nicht bewerkstelligen

---

Zusammenfassung.

Die Acylderivate des Benzolazo-o-Kresol verhalten sich also bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure gerade so wie die übrigen, in dieser Hinsicht untersuchten, acetylirten und benzoylirten Oxazokörper der Para-Reihe. Sie addiren 2 Wasserstoffatome, sind aber nicht im Stande durch weitere Aufnahme von Wasserstoff in Amidophenole und Anilid zu zerfallen.

Zwischen den Hydrazoverbindungen der acylirten Oxyazokörper der Ortho- und Para-Reihe besteht der Unterschied, dass erstere sich mit wenigen Ausnahmen durch Zinkstaub und Essigsäure weiter reduziren lassen unter Bildung eines

Amidophenols und eines Anilids, letztere hingegen nicht. Sonst aber zeigen sie in ihrem Verhalten solche Aehnlichkeit, dass es unberechtigt wäre, ihnen eine verschiedenartige Constitution zuzuschreiben. Da nun für die acylirten Hydrazokörper, sowie die ihnen zu Grunde liegenden Acyloxyazokörper der Ortho-Reihe die Formeln:

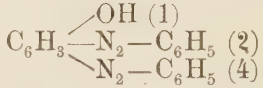
nachgewiesen sind, so müssen auch die analogen Para-Derivate gleichartig constituirt sein.

II. Monooxydisazoverbindungen.

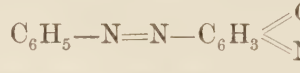
Der einfachste Repräsentant dieser Körperklasse ist das

Phenoldisazobenzol.

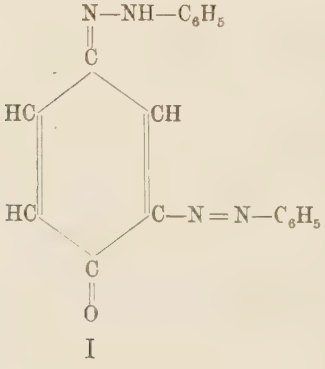
Dieser Verbindung wird nach älterer Auffassung die Formel



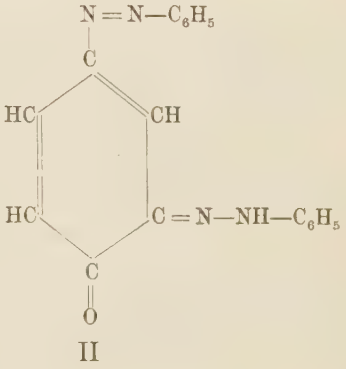
zugeschrieben. Nach der neueren Auffassungsweise wäre sie als ein **Chinonhydrazon** zu betrachten, in welchem ein Wasserstoffatom durch die Benzolazogruppe $C_6H_5—N=N—$ substituirt ist. Man hätte demnach zu schreiben



Nun ist aber noch zu entscheiden ob ein **para-** oder **ortho**-Chinonderivat vorliegt, wie dies folgende Formeln ausdrücken:



I



II

Für die Formel I spricht die Entstehung des Körpers aus Oxyazobenzol, einem Derivat des Parachinons, dagegen: Das Zurücktreten des sauren Charakters gegenüber der ausgeprägten säureartigen Natur der Para-oxyazokörper. Das Verhalten des Phenoldisazobenzols gegen Alkalien ließ vielmehr die Formel II als die wahrscheinlichere erscheinen. Sind doch Orthooxyazokörper stets weit schwächere Säuren als die analogen Paraverbindungen.

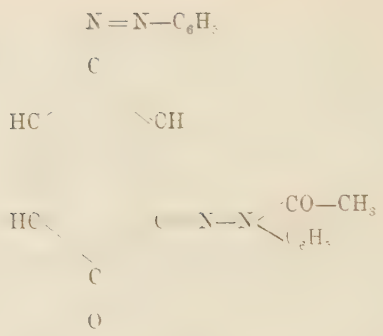
Zur Entscheidung dieser Frage wurde das Phenoldisazobenzol in die schon bekannte Acetylverbindung[1]) verwandelt und die alkoholische Lösung reduzirt. Die Reduction dieser Acetyldisazoverbindung geht ebenso wie die der nachher zu beschreibende, weit besser vor sich, wenn man statt Zinkstaub und Essigsäure, Zinkstaub und etwas verdünnte Schwefelsäure verwendet und eventuell, wenn der Process langsam verläuft, die Mischung erwärmt. Die Flüssigkeit wird nach erfolgter Entfärbung in Wasser gegossen, worauf man noch etwas Schwefelsäure hinzufügt und die schwachgetrübte Mischung mit Aether ausschüttelt. Als **Acetylphenoldisazobenzol** in dieser Weise behandelt wurde, hinterblieb nach dem Verdunsten des ätherischen Extractes in reichlicher Menge ein krystallisirter Körper, der sich nach erfolgter Reinigung durch Sublimation, durch den Schmelzpunkt und Krystallform als **Acetanilid** zu erkennen gab. In der sauren Flüssigkeit waren **Anilin** und

Diamidophenol $C_6H_3\begin{cases}OH\ (1)\\NH_2\ (2)\\NH_2\ (2)\end{cases}$ enthalten.

Demnach schließt sich das Acetylphenoldisazobenzol in seinem Verhalten den acetylirten Orthooxyazokörpern an. Man könnte demnach die Formel der Verbindung folgendermaßen schreiben:

---

[1]) *Nölting* und *Kohn*, Ber. XVII. 369.



Dem Phenoldisazobenzol selbst wäre dann die Formel II zu ertheilen. Diese Beweisführung ist indessen nicht einwurfsfrei. Man kann dagegen einwenden, dass ein benzolazosubstituirtes Parachinonhydrazonderivat sich bei der Reduction anders verhalten könne als ein nichtsubstituirtes, und gleich den Orthochinonkörpern gespalten werde. Indessen ist die hier angegebene Formel doch die richtige, wie aus weiteren Versuchen hervorgeht. Bevor ich diese beschreibe, sei noch ein weiterer gleichartig substituirter Disazokörper, das **Benzoldisazo-p-toluol** erwähnt. Diese Verbindung, nach der bisherigen Schreibweise

$$C_6H_3\begin{cases}OH\ (1)\\ N_2—C_6H_4CH_3\ (p)\ (2)\\ N_2—C_6H_4CH_3\ (p)\ (4)\end{cases}$$

wird bei der Einwirkung von p-Diazotoluolchlorid auf eine alkalische Lösung von p-Toluolazophenol

$$C_6H_4\begin{cases}O\ (1)\\ N—NH—C_6H_4CH_3\ (p)\ (4)\end{cases}$$

erhalten. Der ausfallende rothbraune Niederschlag wird aus wenig heißem Eisessig umkrystallisirt. So werden gelbbraune Warzen vom Schmelzpunkt 170° gewonnen, welche in Alkohol ziemlich schwer, in Benzol und Eisessig leicht löslich sind.

0,1486 gr. Substanz gaben 22,6 ccm feuchten Stickstoff bei 18° C und 719 mm Druck.

Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{18}N_4O$
N 16,6 p. Ct.	16,97 p. Ct.

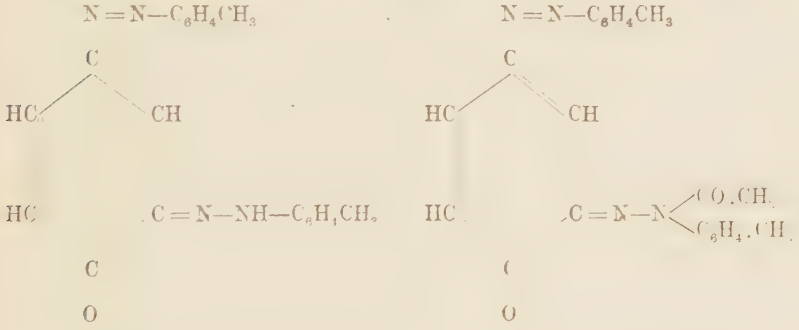
Die **Acetylverbindung** wurde durch Kochen des Disazokörpers mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat bereitet. Der aus Alkohol umkrystallisirte Körper bildet gelbbraune Tafeln vom Schmelzpunkt 128°.

0,1064 gr. Substanz gaben 15 ccm feuchten Stickstoff bei 22° C und 720 mm Druck.

Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{20}N_4O_2$
N 15,10 p. Ct.	15,05 p. Ct.

Die Reduction des Acetylphenoldisazo-p-toluol, die in der oben beschriebenen Art und Weise ausgeführt wurde, ergab reichlich **Acet-p-toluid** $C_6H_4\begin{cases}CH_3\ (1)\\NH—CO.CH_3\ (4).\end{cases}$

Die Formeln des Phenoldisazo-p-toluol und seiner Acetylverbindung sind auf Grund der im Folgenden mitgetheilten Beweisführung zu schreiben:



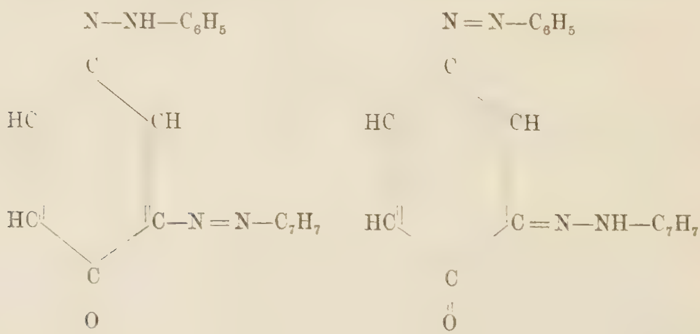
Die Beweisführung, deren ich mich zur Feststellung der Constitution der Phenoldisazokörper bediente, beruhte auf folgender Ueberlegung: Wenn man auf einen Paraoxyazokörper $CnHm\begin{cases}O\\N—NH—R\end{cases}$ ein Diazosalz R′—N=N—Cl einwirken lässt, so muss man zu einer Disazoverbindung gelangen, in welcher das neueintretende Radical R′ durch zwei Stickstoffatome mit dem zum Sauerstoff benachbarten Kohlenstoffatome verknüpft ist. Seine Constitution wird

durch eine der beiden Formeln $CnHm{-}1\begin{cases}=N{-}NH{-}R \\ \overset{O}{} \\ N{=}N{-}R'\end{cases}$ oder

$CnHm{-}1\begin{cases}O \\ {-}N{=}N{-}R \\ N{-}NH.R'\end{cases}$ ausgedrückt. Im ersteren Falle hat man es mit einem Parachinonderivat, im zweiten Falle mit einem Orthochinonderivat zu thun. Wird der Disazokörper erst acetylirt und dann reduzirt, so muss man im ersten Falle die Acetylverbindung $C_2H_3O{-}NH{-}R$, im zweiten Falle die Verbindung $C_2H_3O{-}NH{-}R'$ erhalten. Auf diese Weise ist eine Unterscheidung der Para- und der Orthochinonformel möglich. Um diesen Gedanken zu realisiren, ging ich vom Oxyazobenzol aus und ließ auf dessen Lösung in Natronlauge p-Diazotoluolchlorid einwirken. So gelangte ich zu dem schon von *Grieß*[1] beschriebenen **Phenoldisazo-p-benzol-o-paratoluol**, nach der alten Auffassung

$$C_6H_3\begin{cases}OH & (1) \\ N_2{-}C_7H_7 & (2) \\ N_2{-}C_6H_5 & (4)\end{cases}$$

nach der neueren Betrachtungsweise kommt der Verbindung eine der folgenden Formeln zu:



I II

Grieß beschreibt den Körper als kleine gelbe Wärzchen vom Schmelzpunkt 110°. Ich erhielt ihn nach häufigem Umkrystallisiren aus heißem Eisessig bei 121° schmelzend.

---

[1]) Ber. IX. 628.

Das bei 110° schmelzende Product ist nicht rein, sondern enthält noch unangegriffenes Oxyazobenzol, was *Grieß* dadurch nicht wahrnahm, dass er nur eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung, nicht aber eine Stickstoffbestimmung vornahm. Nun differiren aber die beiden Körper im Kohlenstoff- und Wasserstoffgestalt so wenig, dass das Vorliegen eines Gemenges sich durch die Analyse nicht zu erkennen gibt. (Für den Disazokörper ber: 72,15 p. Ct. Kohlenstoff 5,06 p. Ct. Wasserstoff: für Oxyazobenzol ber: 72,72 p. Ct. Kohlenstoff 5,05 p. Ct. Wasserstoff. *Grieß* fand 72,33 p. Ct. Kohlenstoff und 5,49 p. Ct. Wasserstoff.)

Die Stickstoffbestimmung des bei 121° schmelzenden Productes ergab folgendes Resultat:

0,1054 gr. Substanz gaben 17,3 ccm feuchten Stickstoff bei 21,5° C und 723 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{19}H_{16}N_4O$	$C_{12}H_{10}N_2O$
N	17,70 p. Ct.	17,72 p. Ct.	14,14 p. Ct.

Das bei 110° schmelzende Product gab stets einen beträchtlich niedrigeren Stickstoffgehalt. Die Beimengung von Oxyazobenzol wurde direct nachgewiesen, indem dieser Körper aus den Mutterlaugen der Krystallisationen aus Eisessig isolirt werden konnte. Nach Reinigung mit Alkohol und Thierkohle stimmte der Schmelzpunkt für das Oxyazobenzol.

Das Acetylphenoldisazo - p - benzol - o - paratoluol wurde durch Kochen des reinen Disazokörpers mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gewonnen. Durch Umkrystallisiren des mit Wasser gefüllten Rohproductes erhielt ich es in Form von gelben Prismen vom Schmelzpunkt 92°.

I 0,1676 gr. Substanz gaben 23,7 ccm feuchten Stickstoff bei 24° C und 726 mm Druck.

II 0,1432 gr. Substanz gaben 21,1 ccm feuchten Stickstoff bei 24° C und 728 mm Druck.

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{21}H_{18}N_4O_2$
N	15,30 p. Ct.	15,57 p. Ct.	15,64 p. Ct.

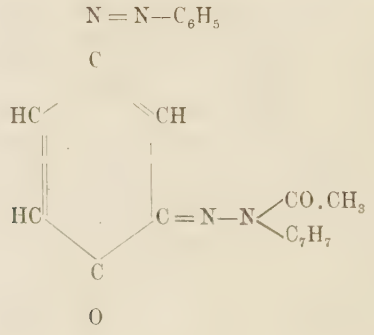
Die Reduction dieser Verbindung erfolgte in alkoholischer Lösung unter Anwendung von Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure und unter Erwärmen. Nach dem Verdünnen der filtrirten Lösung mit Wasser und etwas verdünnter Schwefelsäure, wurde mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine in farblosen Prismen krystallisirende Substanz zurück, die durch Umkrystallisiren und Sublimation gereinigt wurde. So wurde ein bei 147° schmelzendes Product gewonnen, das sich als **Acet-p-toluid** $C_6H_4 \begin{cases} CH_3\ (1) \\ NH—CO.CH_3\ (4) \end{cases}$ erwies.

0,1098 gr. Substanz gaben 9,6 ccm feuchten Stickstoff bei 27° C und 720 mm Druck.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_{11}NO$
N 9,10 p. Ct.	9,39 p. Ct.

Um nachzuweisen, dass dem Acet-p-toluid nicht vielleicht auch Acetanilid in geringen Mengen beigemengt sei, wurde das Rohproduct mit concentrirter Salzsäure im Rohr unter Druck gespalten, und das so gewonnene p-Toluidin auf einen Anilingehalt geprüft, doch erwies es sich Anilinfrei. Das Auftreten von Acet-p-toluid als Spaltungsproduct beweist unzweideutig, **dass die Acetylgruppe neben den in der Ortho-Stellung** zum Sauerstoffatom befindlichen para-Tolylrest getreten ist. Dort muss sich in dem Disazokörper ein Wasserstoffatom befunden haben.

Das **Acetylderivat** vom Schmelzpunkt 92° ist daher zu formuliren.



Für das Phenoldisazo-p-benzol-o-paratoluol selbst folgt dann die unter II angeführte Formel. Es ist also ein **Ortho**chinon-Derivat und man kann daraus schließen, dass auch das **Phenoldisazobenzol und alle analogen Verbinbindungen Abkömmlinge von Orthochinonen sind.** Dass diese Verallgemeinerung berechtigt ist, geht aus folgenden Versuchen hervor.

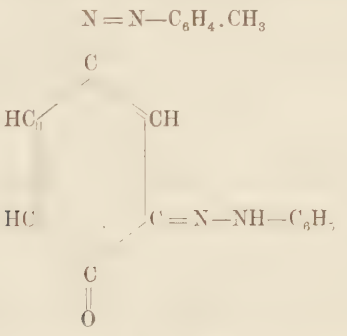
Phenoldisazo-o-benzol-p-paratoluol.

Das Ausgangsmaterial für die Darstellung dieses Körpers war das p-Toluolazophenol $C_6H_4 \begin{cases} O\ (1) \\ N—NH—C_6H_4CH_3\ (4). \end{cases}$ Auf die Lösung desselben in Natronlauge ließ ich die berechnete Menge Diazobenzolchlorid einwirken. Der sich ausscheidende Disazokörper wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt. So wurden braungelbe, kugelig angeordnete Kryställchen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 115—116°.

0,1118 gr. Substanz gaben 18,1 ccm feuchten Stickstoff bei 22° C und 721 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{16}N_4O$
N	17,36 p. Ct.	17,72 p. Ct.

Die Constitution des Körpers wird nach seiner Bildungsweise, sowie nach dem Verlaufe der Reduction des Acetylderivates durch folgende Formel ausgedrückt:



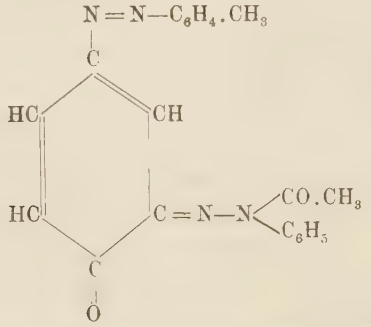
Die **Acetylverbindung** wird erhalten, wenn man den Disezokörper mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem

Natriumacetat unter Rückfluss kocht. Sie krystallisirt aus Alkohol in goldgelben durchsichtigen Prismen vom Schmelzpunkt 130°.

0,1294 gr. Substanz gaben 19 ccm feuchten Stickstoff bei 22,5° C und 718,5 mm Druck.

Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{18}N_4O_2$
N 15,65 p.	15,64 p. Ct.

Bei der Reduction der alkoholischen Lösung mit Zinkstaub und Schwefelsäure entsteht **Acetanilid**. Demnach kommt dem **Acetylkörper** die Formel



zu, woraus die oben angegebene Formel für das Phenoldisazo-o-benzol-p-paratoluol folgt. Auch in diesem Falle hat es sich also bestätigt, dass die Glieder dieser Classe von Disazoverbindungen von **Orthochinon** deriviren.

α-Naphtoldisazo-p-benzol-o-paratoluol.

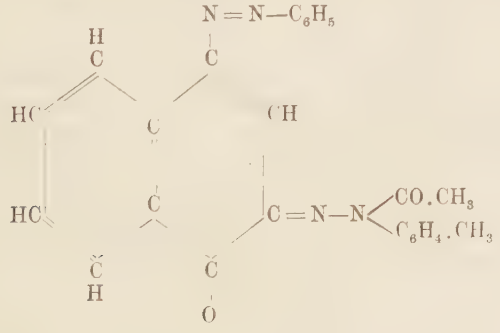
Beim Versetzen einer alkalischen Lösung von α-Naphtolazobenzol mit einer Lösung von p-Diazotoluolchlorid entsteht ein dunkelgefärbter Niederschlag, der ein Gemenge des Disazokörpers mit unangegriffenem Ausgangsmaterial ist. Der Disazokörper wurde auf verschiedene Weise zu isoliren versucht, doch gelang es nicht, ihn durch Krystallisiren aus den verschiedenartigsten Lösungsmitteln, sowie durch Extraction mit Barytwasser, oder Digeriren mit Natronlauge rein zu erhalten. Die Analysen gaben stets einen beträchtlich niedigeren Stickstoffgehalt, als die Formel $C_{23}H_{18}N_4O$ ver-

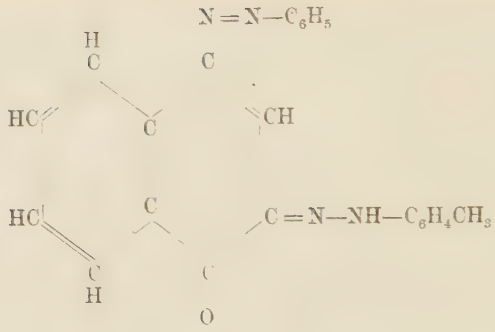
langte. Am reinsten wurde die Verbindung noch erhalten, wenn die Acetylverbindung, die größere Tendenz zum Krystallisiren zeigte, durch Kochen mit alkoholischem Kali verseift wurde, und das Verseifungsproduct aus Alkohol umkrystallisirt wurde. So gereinigt bildet der Körper rotbraune Nädelchen vom Schmelzpunkt 165°. Ein Kriterium für die Reinheit der Substanz bildet sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. Während der reine Disazokörper sich darin mit blaugrüner Farbe löste, zeigten alle Producte, die noch α-Naphtolazobenzol enthielten, beim Versetzen mit concentrirter Schwefelsäure eine schmutzig violette Farbe, aus welcher deutlich das Gemenge von Grün und Rotviolett (die Lösungsfarbe des α-Naphtolazobenzols) zu erkennen war. Die aus dem unreinen Disazokörper mittels Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat gewonnene Acetylverbindung wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Der Schmelzpunkt liegt bei 150°.

0,1016 gr. Substanz gaben 12,4 ccm feuchten Stickstoff bei 17° C und 715 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{25}H_{20}N_4O_2$
N	13,30 p. Ct.	13,72 p. Ct.

Bei der Reduction mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure resultirte **Acet-p-toluid,** das an dem Schmelzpunkt 147° und den charakteristischen Krystallformen erkannt wurde. Daraus folgen für die Acetylverbindung, sowie den Disazokörper selbst die folgenden Formeln:





So hat auch in diesem Falle der Versuch entschieden, dass derartige Disazokörper von Orthochinonen deriviren. Diese Resultate erscheinen auf den ersten Blick befremdlich, wenn man bedenkt, dass die hier beschriebenen Phenoldisazokörper aus Paraoxyazoverbindungen, also Parachinonderivaten erhalten werden. Dagegen ist aber einzuwenden, dass auch aus Orthooxyazokörpern solche Disazokörper erhalten worden sind. Ich verweise auf das α-Naptholdisazobenzol, das nicht nur von α-Naphtolazobenzol, sondern auch aus dem β-Phenylhydrazon des β-Naphtochinon, also einer Orthooxyazoverbindung, erhalten worden ist[1]).

Wären die Disazokörper Abkömmlinge von Parachinonen, so müsste bei letzterer Bildungsweise ebenfalls eine Verschiebung der Bindung angenommen werden. Man sieht daraus, dass man bei solchen Reactionen nicht von der Constitution des Ausgangskörpers auf das des Reactionsproductes schließen kann. Bei der Umsetzung sind eben die Oxyazokörper nicht als solche vorhanden, sondern in alkalischen Flüssigkeiten gelöst, also als electrolytisch dissociirte Alkalisalze. Wenn man ein Oxyazobenzol in Natronlauge löst, so hat man in diesem Zustande, wie Versuche ergeben haben und wie auch vorauszusehen war, das Salz gespalten in die Jonen Na + $C_6H_4 \begin{cases} N_2C_2H_5 \\ O \end{cases}$ vor

[1]) *Nölting* und *Grandmougin*, Ber. XXI. 3118.

sich. In den Jon $C_6H_4\begin{cases}N_2C_2H_5\\O\end{cases}$ darf man aber nicht a priori dieselbe Atomverkettung annehmen, wie in der Verbindung $C_6H_4\begin{matrix}N-NH-C_6H_5\\O\end{matrix}$. Vielmehr werden wohl in dem Jon die Atome in einem Zustand anzunehmen sein, der es ihnen ermöglicht, sich je nach der Natur des die freie Stellung absättigenden Radicals verschiedenartig anzuordnen. Tritt doch in einer großen Zahl jener Fälle, in denen ein Bindungswechsel unzweifelhaft anzunehmen ist, dieser nur dann ein, wenn man in alkalischer Lösung arbeitet, es also mit einem in die Jonen gespaltenen Alkalisalz zu thun hat.

III. Azoverbindungen des Resorcins.

a) Benachbartes Resorcindisazobenzol.

Diese Verbindung nach der alten Schreibweise

$$C_6H_2\begin{cases}OH\ (1)\\N_2—C_6H_5\ (2)\\OH\ (3)\\N_2C_6H_5\ (4)\end{cases}$$

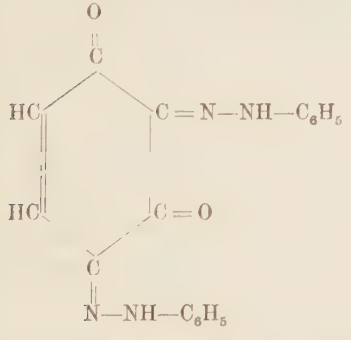
wurde nach der Vorschrift von *v. Kostanecki*[1]) durch Eingießen einer wässrigen Lösung von Diazobenzolchlorid (2 Molek.) und Resorcin (1 Molek.) in eine Natriumacetatlösung bereitet. Das durch Umkrystallisiren aus Chloroform-Alkohol gereinigte Product wurde in die bei 137—138° schmelzende Diacetylverbindung übergeführt. Diese wurde in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure behandelt. Hierbei trat Erwärmung ein und die Flüssigkeit entfärbte sich. Nach dem Abfiltriren vom Zinkstaub wurde mit Wasser verdünnt, wobei nur eine schwache Trübung beobachtet wurde. Dann wurde etwas verdünnte Schwefelsäure zugesetzt und die Mischung mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieben in reichlicher Ausbeute farblose Krystalle vom Aussehen des **Acetanilids.** Nach dem Umkrystallisiren schmolzen sie bei 112°. Die Analyse bestätigte, dass Acetanilid vorlag.

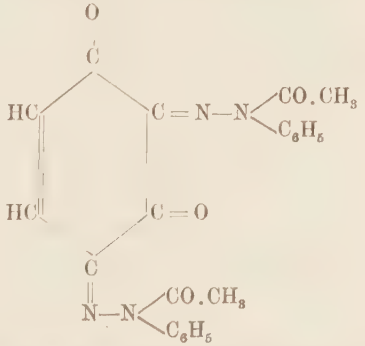
0,1644 gr. Substanz gaben 16,2 ccm feuchten Stickstoff bei 20° C und 722 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für C_8H_9NO
N	10,68 p. Ct.	10,37 p. Ct.

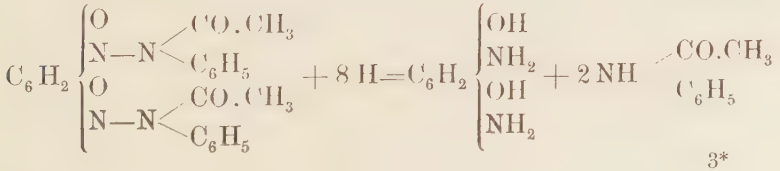
[1]) Ber. XXI. 3118.

Dass der Körper Acetanilid war, ging auch daraus hervor, dass er beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck glatt Anilin abspaltete, das durch die üblichen Reactionen nachgewiesen werden konnte. In der mit Aether ausgeschüttelten Flüssigkeit war das benachbarte **Diamidoresorcin** $C_6H_2\begin{cases}OH\ (1)\\NH_2\ (2)\\OH\ (3)\\NH_2\ (4)\end{cases}$ enthalten, welches folgendermaßen durch seine charakteristischen Farbenreactionen nachgewiesen wurde. Die ausgeätherte Flüssigkeit wurde im Schwefelwasserstoffstrome concentrirt, und das gebildete Diamidoresorcin durch die violette Färbung, die es mit Eisenchlorid und mit Ammoniak gibt, nachgewiesen. Eine kleine Menge des Salzes in Chloroform gelöst, gab mit 2—3 Tropfen Natronlauge bei Wasserzusatz die bekannte schöne kornblumblaue Färbung. Auf Grund dieser Beobachtungen muss das benachbarte Resorcin als das **Bis-phenylhydrazon des o-Dichinoyls** angesehen werden. Seine Formel und die des Acetylderivates sind wie folgt zu schreiben:





Die Reduction des letzteren erfolgt im Sinne folgender Gleichung:

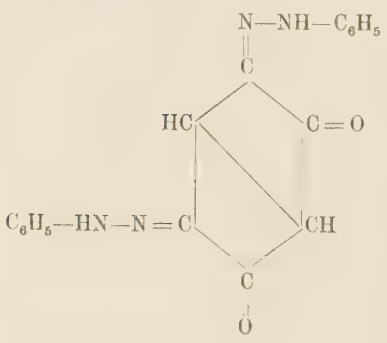


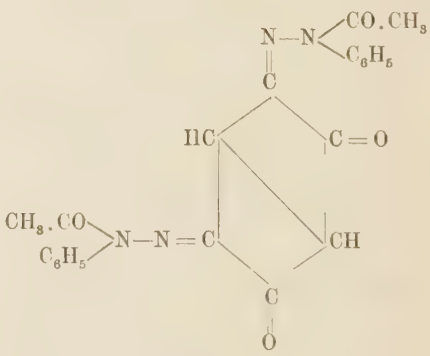
b) Sym. Resorcindisazobenzol.

Das sym. Resorcindisazobenzol bisher

$$C_6H_2\begin{cases}OH\ (1)\\OH\ (3)\\N_2C_6H_5\ (4)\\N_2C_6H_5\ (6)\end{cases}$$

formulirt, wurde nach den Angaben von *v. Kostanecki* dargestellt. Eine Lösung von Diazobenzolchlorid (2 Molek.) und Resorcin (1 Molek.) wurde in Natronlauge eingetragen, und der entstandene Azokörper mit Salzsäure gefällt. Die umkrystallisirte Substanz wurde acetylirt, und das Diacetylderivat mit Zinkstaub und Essigsäure reduzirt. Da man der Schwerlöslichkeit der Verbindung in kaltem Alkohol wegen, in ziemlicher Verdünnung arbeiten muss, so geht die Reduction nicht so schnell vor sich, wie bei dem Isomeren. Sie ist aber trotzdem vollständig, denn der Reactionsflüssigkeit lassen sich erhebliche Mengen von **Acetanilid** entziehen. Somit liegt auch hier ein Chinonderivat vor und zwar ein Abkömmling des **sym. Dichinoyls**. Man muss daher dem sym. Resorcindisazobenzol und seiner Diacetylverbindung folgende Formeln zuschreiben:





c) p-Benzolazoresorcin.

Ich bereitete das p-Benzolazoresorcin $C_6H_3\begin{cases}OH\ (1)\\OH\ (3)\\N_2 - C_6H_5\ (5)\end{cases}$ nach der Vorschrift von *Will* und *Pukall*[1]) und erhielt es aus Alkohol auskrystallisirt mit dem richtigen Schmelzpunkt 161°. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat ließ es sich in das bereits von *Wallach*[2]) bereitete Acetylderivat überführen. Ich erhielt dieses durch Umkrystallisiren aus heißem Weingeist in orangegelben, büschelförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 104°. Es ist ein **Diacetylkörper**, wie aus der Analyse hervorging.

0,1584 gr. Substanz gaben 13,3 ccm feuchten Stickstoff bei 13° C und 718 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O_4$
N	9,31 p. Ct.	9,40 p. Ct.

Beim Uebergießen mit verdünnter Natronlauge bleibt der Körper zunächst unverändert. Bald aber beginnt er sich mit gelber Farbe zu lösen, indem eine Verseifung der Acetylgruppe eintritt. Wird die alkoholische Lösung des Diacetylkörpers in der Kälte mit Zinkstaub und einigen Tropfen Essigsäure versetzt, so tritt momentane Entfärbung ein. Beim Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser tritt keine nennenswerte Ausscheidung ein. Wird die mit etwas Schwefelsäure angesäuerte Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt, so werden ihr erhebliche Mengen **Acetanilid** entzogen. Diese durch Umkrystallisiren und Sublimation gereinigte Verbindung besaß den Schmelzpunkt 112° und gab bei der Stickstoffbestimmung ein der Formel C_8H_9NO entsprechendes Resultat.

0,156 gr. Substanz gaben 14,3 ccm feuchten Stickstoff bei 14° C und 715 mm Druck.

---

[1]) Ber. XX. 1121.
[2]) Ber. XV. 24.

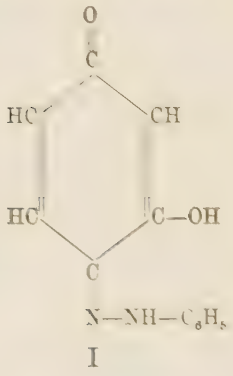
Gefunden	Berechnet für C_8H_9NO
N 10,13 p. Ct.	10,37 p. Ct.

Als zweites Product der Reduction war **Amidoresorcin** entstanden. Demnach ist das p-Benzolazoresorcin ebenfalls ein Chinonderivat. Die Reduction der Diacetylverbindung ist in dem Sinne folgender Gleichung verlaufen:

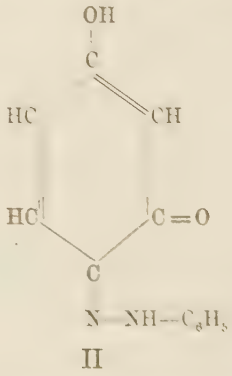
$$C_6H_3\begin{cases}O.CO.CH_3\\O\\N{-}N<\begin{matrix}CO.CH_3\\C_6H_5\end{matrix}\end{cases} + 4H + H_2O = C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\\NH_2\end{cases} +$$

$$+ HN<\begin{matrix}CO.CH_3\\C_6H_5\end{matrix} + C_2H_4O_2$$

Was die Chinonformel des p-Benzolazoresorcins $C_6H_3\begin{cases}OH\\O\\N{-}NH{-}C_6H_5\end{cases}$ anbetrifft, so ist dieselbe nicht eindeutig. Wie die Disazoverbindungen des Phenols lässt sich auch dieser Körper entweder als Para- oder Orthochinonderivat auffassen, wie dies aus folgenden Formeln hervorgeht.



I



II

Die Fähigkeit der Acetylverbindung, mit Zinkstaub und Essigsäure glatt in Acetanilid und Amidoresorcin zu zerfallen, spricht mehr für das Vorliegen eines Orthochinon-

abkömmlings, da ja die acetylirten Paraoxyazokörper bei dieser Einwirkung nur zu Hydrazoverbindungen reduzirt werden. Vollständig bewiesen ist indessen die Formel II noch nicht, denn man kann immerhin einwenden, dass hydroxylirte Paraoxyazokörper eine Ausnahme von der Regel bilden und sich gleichfalls spalten lassen. Uebrigens kann als Stütze für die Formel II die Analogie mit dem Phenoldisazobenzol angeführt werden.

IV. Die Acylderivate des Benzolazoaceton.

Lässt man die wässrig-alkalische Lösung von Acetessigester einige Zeit stehen und versetzt dann die mit Salzsäure angesäuerte Lösung mit einer Lösung von Diazobenzolchlorid, so erhält man nach *Japp* und *Klingemann* bei Zusatz von Natriumacetat eine beinahe quantitative Ausbeute an Benzolazoaceton. Das mit dem richtigen Schmelzpunkte erhaltene Benzolazoaceton wurde nun durch Kochen mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluss acetylirt, das Product in Wasser gegossen, mit Soda neutralisirt, und darauf ausgeäthert. Das aus der ätherischen Lösung krystallisirte **Acetylderivat**[1]) wurde aus Petroläther umkrystallisirt. Bei einigen Darstellungen zeigte es den constanten Schmelzpunkt von 65°, während ich bei anderen Präparaten den von *Japp* und *Klingemann* angegebenen Schmelzpunkt von 93° erhielt. Ob der manchmal beobachtete niedrigere Schmelzpunkt durch eine hartnäckig anhaftende Verunreinigung bedingt ist, oder ob vielleicht 2 verschiedene Modificationen existiren, muss dahingestellt bleiben. Bei der Reduction verhalten sich übrigens die verschieden schmelzenden Präparate ganz gleich. Die Reduction wurde wie üblich, in der alkoholischen Lösung mit Zinkstaub und etwas Essigsäure vorgenommen, wobei eine ziemlich starke Erwärmung eintrat. Dann wurde mit Wasser verdünnt, etwas verdünnte Schwefelsäure zur Bindung des basischen Reductionsproductes zugefügt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterließ beim Verdunsten Krystalle,

[1]) Annal. 247, 199.

die sich durch ihr Aussehen, den Schmelzpunkt und die Analyse als **Acetanilid** zu erkennen gaben.

0,2266 gr. Substanz gaben 22,5 ccm feuchten Stickstoff bei 25° C und 718 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für C_8H_9NO
N	10,44 p. Ct.	10,37 p. Ct.

Als zweites Reductionsproduct musste zunächst **Amidoaceton** $H_2N-CH_2-CO-CH_3$ entstanden sein, welches, als solches unbeständig, sich sofort zu **Ketin (Dimethylaldin)** condensirt. In der That trat bei Zusatz von Alkali zu der wässrigen Lösung der charakteristische alkaloidähnliche Ketingeruch auf. Dasselbe wurde nun zu isoliren versucht. Die alkalisch gemachte Reductionsflüssigkeit wurde mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt und das sich ausscheidende Oel, welches einen intensiven Alkaloïd-Geruch zeigte, in Salzsäure gelöst. Aus der salzsauren Lösung konnte ein in goldgelben Blättchen krystallisirendes Platindoppelsalz erhalten werden, wodurch das Vorliegen von Ketin sehr wahrscheinlich gemacht wurde. Das Acetylbenzolazoaceton besitzt demnach unzweifelhaft die durch die Formel

$$CH_3\ CO\ CH\ N{-}N\begin{matrix}CO.CH_3\\C_6H_5\end{matrix}$$

ausgedrückte Constitution. Die Reduction verläuft nach folgender Gleichung:

$$2CH_3-CO-CH{=}N-N\begin{matrix}CO-CH_3\\C_6H_5\end{matrix}+6H=C_6H_8N_2+$$
$$+2H_2O+2HN\begin{matrix}CO.CH_3\\C_6H_5\end{matrix}$$

Der Prozess verläuft in quantitativer Ausbeute. 3 gr. Acetylverbindung gaben 2,1 gr. rohes noch etwas feuchtes Acetanilid, während die Theorie 2 gr. verlangt. Die Reduction geht ebenso leicht vor sich, wenn man anstatt mit Essigsäure mit etwas verdünnter Schwefelsäure ansäuert.

Benzoylbenzolazoaceton.

Diese Verbindung, der die Formel $CH_3—CO—CH=N—N<\begin{matrix}CO.C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}$ zugeschrieben wird, entsteht, wenn man eine concentrirte Lösung von Benzolazoaceton in Benzol mit Benzoylchlorid einige Stunden unter Rückfluss kocht. Die nach dem Verdunsten des Benzols zurückbleibende Krystallmasse wird zunächst in heißem Weingeist gelöst, worauf bis zur Entfärbung mit Thierkohle gekocht wird. Die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle werden nochmals aus Ligroïn umkrystallisirt. Die Verbindung bildet lange 4seitige farblose Prismen, welche bei 122° schmelzen, und in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn leicht löslich sind. Die Analysen zeigten das Vorliegen der erwarteten Benzoylverbindung.

I 0,1986 gr. Substanz gaben 0,5286 gr. Kohlensäure und 0,1008 gr. Wasser.

II 0,1046 gr. Substanz gaben 9,8 ccm feuchten Stickstoff bei 16° C und 710 mm Druck.

	Gefunden		Berechnet
	I	II	für $C_{16}H_{14}N_2O_2$
C	72,59 p. Ct.		72,19 p. Ct.
H	5,64 p. Ct.		5,26 p. Ct.
N		10,20 p. Ct.	10,52 p. Ct.

Die Reduction erfolgt am besten durch Einwirkung von Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure auf die weingeistige Lösung. Beim Versetzen der vom Zinkstaub abfiltrirten Flüssigkeit mit Wasser fällt ein weißer krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe erwies sich als **Benzanilid.** Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurde er in Form langer, farbloser, glänzender Täfelchen vom Schmelzpunkt 159° erhalten.

0,1702 gr. Substanz gaben 10,8 ccm feuchten Stickstoff bei 14,5° C und 717 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{11}NO$
N	6,82 p. Ct.	7,11 p. Ct.

Das Vorliegen von Benzanilid wurde auch dadurch nachgewiesen, dass der Körper durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck in Benzoësäure und Anilin gespalten werden konnte. Als zweites Product der Reduction des Benzoylbenzolazoaceton konnte wieder ein Ketin nachgewiesen werden. Die Reduction verlief also im Sinne folgender Gleichung:

$$2CH_3—CO—CH=N—N\begin{matrix}CO.C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}+6H=C_6H_8N_2+$$

$$+2H_2O+2NH\begin{matrix}CO.C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}$$

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass sich die Acetyl- und Benzoylverbindung des Benzolazoacetons, eines mit großer Wahrscheinlichkeit als Hydrazon zu betrachtenden Körpers, bei der Reduction genau so verhält wie die analogen Derivate der Orthooxyazokörper. Die Annahme gleicher Constitution bei diesen Acylverbindungen erhält dadurch eine neuerliche Stütze. Dass es weiter berechtigt ist, aus der Constitution der Acylverbindungen auf die Constitution der denselben zu Grunde liegenden Körper zu schließen, ist schon früher von anderer Seite dargelegt worden.

V. Versuche

zur Constitutionsbestimmung weiterer von Fettkörpern derivirender Azoverbindungen.

Im Anschlusse an das Benzolazoaceton versuchte ich die Constitution einiger anderer, aus Fettkörpern durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen erhaltenen Azoverbindungen in ähnlicher Weise festzustellen. Zur Untersuchung gelangten: Benzolazomalonsäure und ihr Diaethylester, Benzolazoacetessigaldehyd, Benzolazodibenzoylmethan und Benzolazonitromethan. — Diese Versuche ergaben aber kein Resultat, indem es mir nämlich nicht gelang, die glatte Acetylirung der in den Kreis der Untersuchung gezogenen Substanzen zu bewirken. In einigen Fällen wirkte Essigsäureanhydrid, selbst unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat, überhaupt nicht ein, in anderen erfolgte Verschmierung und Zersetzung.

Benzolazomalonsäureester.[1])

$C_6H_5-N=N-CH<\begin{matrix}CO.OC_2H_5\\CO.OC_2H_5\end{matrix}$ oder $C_6H_5NH-N=C<\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}$

Lässt man unter Einhaltung der von *Rich. Meyer*[1]) genau angegebenen Concentrationsbedingungen auf eine alkoholische Lösung von Malonsäureester, welche mit Na-

[1]) Ber. XXIV, 1210.

triumacetat versetzt worden war, eine bestimmt concentrirte Diazobenzolchloridlösung wirken, so erhält man eine sehr gute Ausbeute des Benzolazomalonsäureäthers. Die Versuche, denselben zu acetyliren oder zu benzoyliren, misslangen. Sowohl beim Kochen mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluss, als auch beim Erhitzen im Rohr unter Druck, resultirte in geringer Menge ein Oel, welches nicht zum Erstarren zu bringen war. Es wäre von besonderem Interesse gewesen, auch bei diesem Körper den Constitutionsbeweis auf dem Acylirungswege zu liefern, da *Rich. Meyer* diese Verbindung anfangs, ihrer Bildungsweise und ihrem Verhalten nach, als ein Hydrazon auffasste, diese seine Ansicht aber später corrigirte. Beim Arbeiten mit der Benzolazomalonsäure selbst, die in der von *R. Meyer* angegebenen Weise aus dem Ester gewonnen wurde, konnte kein besseres Resultat erzielt werden.

Benzolazoacetessigaldehyd.

$$C_6H_5—N=N—CH\begin{matrix}CO.CH_3\\CHO\end{matrix} \quad \text{oder} \quad C_6H_5NH—N=C\begin{matrix}CO.CH_3\\CHO\end{matrix}$$

Lässt man auf das durch Condensation von Aethylformiat mit Aceton und Natriumaethylat erhaltene Natriumsalz des Acetessigaldehyds in wässriger Lösung eine verdünnte Diazobenzolchloridlösung wirken, so erhält man nach *Claissen* obige Verbindung. Dieselbe wurde sowohl beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat unter Rückfluss, als auch beim Behandeln genannten Anhydrids im geschlossenen Rohr unter Druck nicht verändert.

Benzolazodibenzoylmethan.

$$C_6H_5—CO—CH\begin{matrix}N=N—C_6H_5\\CO.C_6H_5\end{matrix} \quad \text{oder} \quad C_6H_5CO—\begin{matrix}\\—C\end{matrix}\begin{matrix}N—NH—C_6H_5\\\diagup\\CO.C_6H_5\end{matrix}$$

Durch eine der vorhergenannten ähnliche Condensation, durch Einwirkung von Natriumaethylat auf ein Gemisch von Benzoëäther mit Acetophenon gelangte *Claissen* zu dem Natriumsalz des Dibenzoylmethans, und durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf letzteres zum Benzolazodibenzoylmethan, einem gelbrothen Körper. Beim Kochen dieser Verbindung mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat resultirte ein grünlicher Körper, der auf seine Zusammensetzung durch Analysen geprüft, andere Zahlen als die erwarteten ergab, welche einem Acetylderivate entsprechen sollten. Die Einwirkung, und eine solche fand sicher statt, scheint in anderer Richtung verlaufen zu sein. Da es mich jedoch zu weit von dem Thema entfernt hätte, ließ ich die Untersuchung dieses Körpers dahingestellt.

Benzolazonitromethan.

$C_6H_5—N=N—CH_2NO_2$ oder $C_6H_5—NH—N=CH—NO_2$

Diese von *V. Meyer* durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Natriumnitromethan in dunkelroten Krystallen erhaltene Verbindung erleidet beim Kochen mit Essigsäureanhydrid eine Zersetzung. Schon bei gelindem Erwärmen ist die Zersetzung an der Bildung von Stickstoffoxyd wahrzunehmen. Als der Körper in geschlossenem Rohr mit Essigsäureanhydrid erhitzt wurde, resultirte beim Eingießen der erhaltenen Lösung in Wasser ein braunschwarzer Körper, den ich jedoch nicht weiter untersuchte.

Zusammenfassung.

I.

Die Acetylderivate von Orthooxyazokörpern zerfallen bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in ein Amidophenol und eine acetylirte Base. In manchen Fällen entsteht als Zwischenproduct ein Hydrazokörper. Untersucht wurden die **Acetylverbindungen** von **p-Toluolazo-p-Kresol** und den bisher noch nicht beschriebenen **p-Chlorbenzolazo-p-Kresol** und **m-Chlorbenzolazo-p-Kresol.** Bei den **Benzoylverbindungen** der Orthooxyazokörper lässt sich in einigen Fällen eine Spaltung in ein **Amidophenol** und ein **substituirtes Benzanilid** bewirken, in anderen führt die Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure nur bis zur **Hydrazoverbindung.**

Die **Acetyl-** und **Benzoylverbindung** des **Benzolazo-o-Kresols,** eines Paraoxyazokörpers, werden durch die angegebenen Reductionsmittel, ebenso wie dies von den Abkömmlingen anderer Paraoxyazokörper schon bekannt ist, nur zu **Hydrazokörpern** reduzirt.

II.

Die **Acetylverbindungen des Phenoldisazobenzols** und analoger Disazokörper zerfallen bei der Reduction mit Zinkstaub und Schwefelsäure in ein **Diamidophenol,** ein **Amin** und ein **acetylirtes Amin,** Phenoldisazobenzol z. B. in o-p-Diamidophenol, Anilin und Acetanilid. Bei

den Acetylverbindungen von ungleichartig substituirten Körpern dieser Klasse findet sich der **Acetylrest stets an die Base gebunden, deren Radikal sich im Disazokörper in der Orthostellung zum Sauerstoff befindet.** Daraus folgt, dass diese Disazokörper **Orthochinonderivate** sein müssen. Untersucht wurden die folgenden Verbindungen, von denen die mit * bezeichneten neu dargestellt sind:

Phenoldisazobenzol $C_6H_3\begin{cases}=O\ (1)\\=N-NH-C_6H_5\ (2)\\=N=N-C_6H_5\ (4)\end{cases}$

***Phenoldisazoparatoluol** $C_6H_3\begin{cases}=O\ (1)\\=N-NH-C_7H_7\ (2)\\=N=N-C_7H_7\ (4)\end{cases}$

Phenoldisazo-o-paratoluol-p-benzol

$$C_6H_3\begin{cases}=O\ (1)\\=N.NH-C_7H_7\ (2)\\=N=N-C_6H_5\ (4)\end{cases}$$

***Phenoldisazo-o-benzol-p-paratoluol**

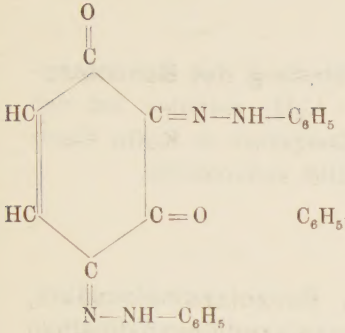
$$C_6H_3\begin{cases}=O\ (1)\\=N.NH-C_6H_5\ (2)\\=N=N-C_7H_7\ (4)\end{cases}$$

***α-Naphtoldisazo-o-paratoluol-p-benzol**

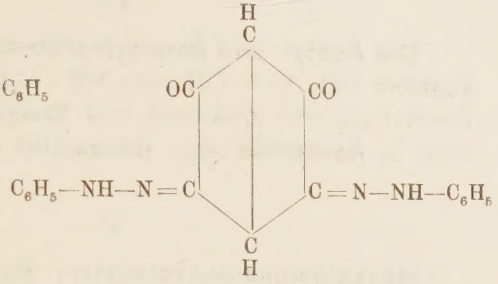
$$C_{10}H_5\begin{cases}=O\ (1)\\=N-NH-C_7H_7\ (2)\\=N-N-C_6H_5\ (4)\end{cases}$$

III.

Die **Acetylderivate** des **ben.** und **sym. Resorcindisazobenzols** und des **p-Benzolazoresorcins** wurden mit Zinkstaub und Essigsäure reduzirt. Als Reductionsproducte traten stets **Acetanilid** und **Amidoresorcin** auf. Die Constitution dieser Azokörper ist demnach durch folgende Formeln auszudrücken:

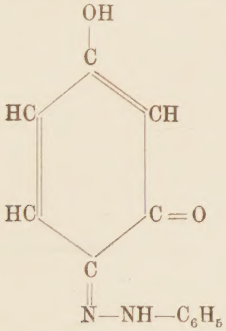


Ben.



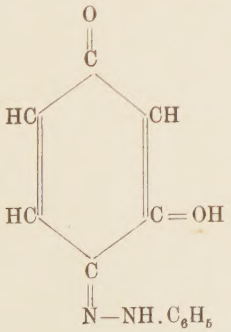
Sym.

Resorcindisazobenzol.



p-Benzolazoresorcin.

Die letztere Formel ist noch nicht ganz festgestellt, indem es nicht ganz ausgeschlossen ist, dass dem p-Benzolazoresorcin nicht vielleicht die Formel



zukommt.

IV.

Die Acetyl- und Benzoylverbindung des Benzolazoacetons $CH_3.CO—CH=N—NH-C_6H_5$ zerfallen bei der Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure in **Ketin** einerseits, in **Acetanilid** resp. **Benzanilid** andererseits.

V.

Benzolazomalonsäureester, Benzolazomalonsäure, Benzolazoacetessigaldehyd, Benzolazodibenzoylmethan und **Benzolazonitromethan** wurden dargestellt und der Acetylirung unterworfen. Es gelang aber nicht Acetylderivate zu fassen.